第４講　高分子化合物

1　次の文を読み，下記の問い(問１～問５)に答えよ。

デンプンは単糖のα-グルコースが脱水縮合した構造の多糖である。デンプンはヨウ素デンプン反応を示す一方，α-グルコースは，平衡関係にある鎖状構造が［ア］基を有するのでフェーリング液に対して還元性を示す。デンプンには，枝分かれのない直鎖状構造で分子量が比較的小さいアミロースと枝分かれ構造があり分子量が比較的大きいアミロペクチンがある。アミロペクチンを単純化してモデル化した構造式を図１に示す。図中，a，b，cは，整数ではあるが，一定の値ではなくデンプン全体としては平均値で表される。図１で灰色に塗った部分構造［1］はα-1, 4-グリコシド結合であり，このほかに，同じく灰色に塗った部分構造［2］の［イ］グリコシド結合により枝分かれ構造を形成している。α-グルコースの縮合した多糖は希酸あるいは酵素によって単糖のグルコースに加水分解できる。希酸によるデンプンの加水分解と比べると，酵素による加水分解反応には，加水分解反応速度を最大とする最適［ウ］と最適［エ］を有するという特徴がある。デンプンと同様に，α-グルコースが脱水縮合した構造の多糖として，枝分かれ構造が多くヒト体内で合成され肝臓などに貯蔵される［オ］がある。

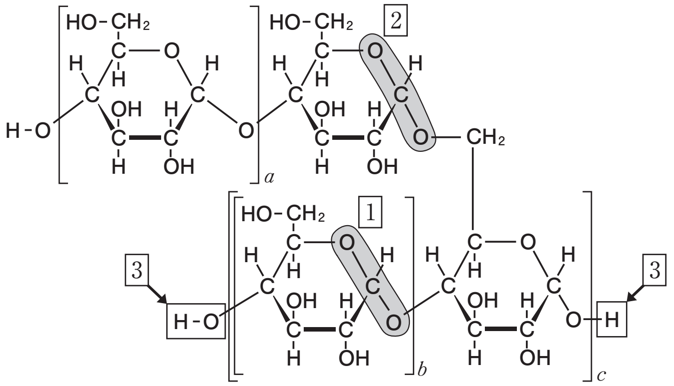

図１　枝分かれのある多糖の構造モデル

枝分かれ構造の(i)枝分かれ率を，全グルコース単位数に対する枝分かれしているグルコース単位数の比率と定義して，アミロペクチンである高分子試料Aと，［オ］である高分子試料Bの２種類の多糖試料についてその枝分かれ率を分析する。アミロペクチンや［オ］の構造を図１に示す枝分かれ構造モデルであると仮定すると，高分子試料A・Bの分子量はともに大きく，図１のcは十分に大きい整数であるので，(ii)［3］に示すふたつの末端のグルコース単位の反応を考慮する必要はない。高分子試料A・Bがもつすべてのヒドロキシ基を，(1)式で示す反応によりメトキシ基($-OCH_3$)に変換した後に，希酸でグリコシド結合をすべて加水分解した。この加水分解ではメトキシ基は変化しない。

$$\text{Glc}-\text{OH} + [\text{CH}_3]^+ \longrightarrow \text{Glc}-\text{OCH}_3 + \text{H}^+ \quad (1)$$

（Glcは，このヒドロキシ基が結合している試料の高分子の残りの部分である。）

試料A 4.860g，試料B 6.480gから，この加水分解の後に，それぞれ，表１に示す３種の生成物C・D・Eが得られた。

表１　２種類の多糖試料A・Bとそのメトキシ化後に加水分解して得られた生成物の分析結果

	試料	A	B
	種類	アミロペクチン	オ
	質量	4.860g	6.480g
生成物の質量	生成物C（分子量：M）	0.260g	0.832g
	生成物D（分子量：M＋14.0）	6.105g	7.104g
	生成物E（分子量：M＋28.0）	0.295g	0.944g

(iii)高分子試料A・Bの場合と同様の分析を，アミロース試料に対して行った。すなわち，ヒドロキシ基をすべてメトキシ基に変換した後に，希酸でグリコシド結合をすべて加水分解し，生成物を分析した。

デンプンと同じくグルコースを単糖構成単位とする多糖にセルロースがある。セルロースは，β-グルコースが1, 4-グリコシド結合を介して直鎖状に縮合した構造をしている。セルロースでは，硝酸を触媒とともに作用させて，(2)式に示すようなヒドロキシ基を硝酸エステル化したニトロセルロースを合成することができる。

$$\text{Glc}-\text{OH} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Glc}-\text{ONO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

問１　空欄 ア ～ オ に適する語句を答えよ。

問２　高分子A・Bおよび生成物C・D・Eのうちフェーリング液に対して還元性を示すものをすべて，化合物の記号で答えよ。ただし，下線部(ii)の事実に注意せよ。

問３　下線部(i)の枝分かれ率を試料Aと試料Bで比べると，(Aの枝分かれ率)：(Bの枝分かれ率)＝１：xであった。xの値を有効数字２桁で答えよ。

問４　下線部(iii)の分析によって得られるアミロースに関する知見は何か。①どの生成物の，②どの数値から，③アミロースについてどのような知見が得られるかを，①②③をすべて含めて60字以内で記せ。①については，表１に記された化合物記号（生成物Cなど）を用いて答えてよい。

問５　あるニトロセルロース試料を元素分析したところ，これに含まれる窒素（N）の質量分率は13％であった。このニトロセルロースでは，β-グルコース１単位当たり平均何個のヒドロキシ基が硝酸エステル化されているかを有効数字２桁で答えよ。なお，このニトロセルロースの分子量は十分大きいので，末端の分子構造を考慮する必要はない。

2 高分子化合物A～Gに関するつぎの記述ア～オを読み，下の問に答えよ。

ア．アセチレンを重合させるとAが得られる。

イ．酢酸ビニルを重合させるとBが得られる。

ウ．CはBから得られ，Cを繊維化した後，ホルムアルデヒド水溶液を作用させることによってDが得られる。Dは日本で開発された合成繊維である。

エ．スチレンとp-ジビニルベンゼンを共重合させるとEが得られる。Eに濃硫酸を反応させるとFが得られる。

オ．アクリル酸ナトリウムを架橋構造を形成するように重合させるとGが得られる。

問　つぎの記述のうち，誤っているものはどれか。

1．Aとヨウ素から金属に近い電気伝導性を示す高分子化合物が得られる。
2．BからCを生成する反応を，けん化と呼ぶ。
3．Dは六員環構造を含む。
4．Fを塩化ナトリウム水溶液に加えると，水溶液が酸性になる。
5．Gは高分子内に存在するイオンの影響によって，多量の水を吸収することができる。
6．A～Fのうち，水に溶けるのは３つである。
7．A～Gのうち，縮合重合によっても得られる高分子化合物がある。

第４講

1

問１　ア　アルデヒド　　イ　α-1,6-　　ウ・エ　温度・pH（順不同）

　　オ　グリコーゲン

問２　C，D，E

問３　2.4

問４　生成物Ｃが０ｇとなるため，アミロースには枝分かれがないことがわかる。また，生成物Ｄが生成物Ｅの何倍の物質量で得られたかにより，重合度がわかる。

問５　2.6個

2

6，7